

Système chimique et équilibre

I États de la matière, transformation

1 - Différents états de la matière

- solide, liquide, gaz
- notion de phase

2 - Différentes transformations de la matière

- nucléaire
- physique (changements d'états)
- chimique

II Décrire un système physico-chimique

1 - Système et constituants

- espèce chimique A
- constituant physico-chimique $A_{(\text{état})}$

2 - Grandeurs physiques permettant la description du système

- gaz pur : $p, V, T...$ et loi $pV = nRT$
- mélange de gaz : fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot,gaz}}}$ et pression partielle $p_i = x_i p_{\text{tot}}$
- liquide ou solide : ρ, d , si mélange : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$
- espèces en solution : $c_i = n_i/V$ $\sum x_i = 1$

III Étudier la transformation chimique d'un système physico-chimique

1 - Équation de réaction $aA + bB = cC + dD$

Tableau d'avancement

Distinguer les avancements ξ_{max} , ξ_{eq} , ξ_f

maximum possible (un des réactifs épuisés) \rightarrow si équilibre atteint \rightarrow celui dans l'état final

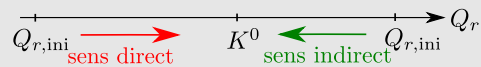
2 - Activité des constituants et quotient de réaction

gaz	p_i/p°	Quotient de réaction : $Q_r(\xi) = \frac{a(C)^c \times a(D)^d}{a(A)^a \times a(B)^b}$
liquide ou solide (mélange)	x_i	
liquide ou solide (pur)	1	
solvant	1	
soluté	c_i/c°	

3 - Constante d'équilibre et loi d'action des masses

À l'équilibre : $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^0$

4 - Prévoir le sens d'évolution d'une réaction



5 - Méthode pour trouver la composition dans l'état final

- réaction totale ou quasi-totale $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ \rightarrow trouver le réactif limitant et donc ξ_{max} , en déduire $\xi_f = \xi_{\text{max}}$
 - réaction non totale, donc EF à l'équilibre $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$ \rightarrow exprimer $Q_r(\xi)$, puis résoudre $Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^0$ et en déduire $\xi_f = \xi_{\text{eq}}$
- tableau avancement

Ce qu'il faut connaître

_____ (cours : I)

- ₁ Donner un exemple de transformation nucléaire, physique, et chimique.

_____ (cours : II)

- ₂ Qu'est-ce qu'un constituant physico-chimique ? Donner deux exemples.

_____ (cours : III)

- ₃ Comment sont définies les activités d'un gaz pur ou dans un mélange, d'un solide ou d'un liquide dans un mélange, d'un solide ou d'un liquide pur, d'un solvant, d'un constituant en solution aqueuse ?
- ₄ Comment est défini le quotient de réaction associé à une équation de réaction ?
- ₅ De quel unique paramètre la constante d'équilibre d'une réaction dépend-t-elle ?
- ₆ Comment s'écrit la loi d'action des masses ?

Ce qu'il faut savoir faire

_____ (cours : II)

- ₇ Recenser les constituant physico-chimiques présents dans un système. \rightarrow

EC1

- ₈ Décrire la composition d'un système en utilisant les grandeurs adéquates (pression, pression partielle, fraction molaire, concentration molaire, ...).

————— (cours : III)

- ₉ Exprimer l'activité d'une espèce chimique pure ou dans un mélange (cas de solutions aqueuses très diluées, de mélanges de gaz parfaits, de constituant pur). → **EC1**
- ₁₀ Exprimer le quotient réactionnel associé à une équation de réaction. → **EC2**
- ₁₁ Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système chimique en comparant quotient de réaction initial et constante d'équilibre.
- ₁₂ Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale (dans le cas d'une réaction chimique unique). → **EC3, EC4, EC5**

Exercices de cours

Exercice C1 – Exprimer l'activité de constituants physico-chimique

Dans les situations suivantes, lister les constituants physico-chimique présents et exprimer les activités de chacun.

- 1 - De la limaille de fer ($\text{Fe}_{(s)}$) versée dans un bécher d'eau distillée.
- 2 - Une solution d'acide chlorhydrique ($\text{H}^+ + \text{Cl}^-$) de concentration $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- 3 - Une bouteille d'hélium de pression 200 bar.
- 4 - Un mélange gazeux dioxygène - diazote sous un bar, avec un titre molaire de 20% en dioxygène.

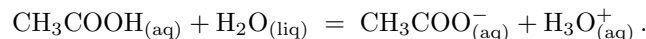
Exercice C2 – Exprimer un quotient de réaction

Donner l'expression du quotient de réaction associé à chacune des réactions ci-dessous.

- 1 - $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(liq)} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$.
- 2 - $\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2\text{HO}^-_{(aq)} = \text{Cu}(\text{OH})_{2(s)}$.
- 3 - $4\text{Al}_{(s)} + 3\text{O}_{2(g)} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(s)}$.

Exercice C3 – Composition finale pour une réaction à l'équilibre

Considérons la réaction



Sa constante d'équilibre vaut $K = 10^{-4,8}$. On part d'une concentration apportée $C_0 = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en acide éthanóique.

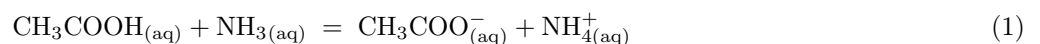
- 1 - Déterminer l'avancement maximal x_{max} .
- 2 - En raisonnant sur la loi d'action des masses, établir une équation polynômiale vérifiée par $x_{\text{éq}}$.
La résolution de cette équation donne

$$x_{\text{éq}} = \frac{-K \pm \sqrt{K^2 + 4KC_0}}{2} = 1,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

- 3 - Lequel des signes \pm a-t-on conservé?
- 4 - Donner les différentes concentrations dans l'état final. Donner également la valeur du pH.

Exercice C4 – Composition finale pour une réaction quasi-totale

Considérons la réaction



qui a pour constante d'équilibre $K^\circ = 10^{4,4}$. À l'état initial, les concentrations en CH_3COOH et NH_3 sont respectivement notées $C_1 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $C_2 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

La valeur élevée de K° permet de faire l'hypothèse que la réaction est quasi-totale.

- 1 - Sous cette hypothèse, déterminer le réactif limitant, puis la composition dans l'état final.

On souhaite valider l'hypothèse "quasi-totale" en calculant exactement l'avancement final.

- 2 - À l'aide d'un tableau d'avancement et de la loi d'action des masses, établir une équation sur l'avancement à l'équilibre $x_{\text{éq}}$.
- 3 - Une résolution numérique de cette équation donne $x_{\text{éq}} = 0,99992 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Commenter ce résultat.

Exercice C5 – Composition finale lors d'une rupture d'équilibre

Considérons la réaction de dissolution du chlorure d'argent : $\text{AgCl}_{(s)} = \text{Ag}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$

Sa constante d'équilibre vaut $K_s = 10^{-10}$. On se place dans 100 mL de solution.

Comme il y a un solide, on raisonne avec un tableau d'avancement en quantité de matière.

- 1 - Déterminer l'avancement d'équilibre ξ_{eq} en appliquant la loi d'action des masses.
- 2 - On introduit initialement $n_0 = 1 \times 10^{-5}$ mol de AgCl. Déterminer ξ_f puis les quantités de matière finales dans ce cas.
- 3 - On introduit initialement $n_0 = 0,5 \times 10^{-6}$ mol de AgCl. Même question.

Cours

I – États de la matière, transformations

1 – Différents états de la matière

On distingue essentiellement trois états de la matière :

- **L'état gazeux** : Au niveau macroscopique, un gaz occupe tout l'espace disponible et est facilement compressible. Au niveau microscopique, un gaz est constitué de molécules ou d'atomes se déplaçant en interagissant peu les uns avec les autres, sauf lors de chocs.
- **L'état liquide** : Au niveau macroscopique, un liquide tend s'écouler pour épouser la forme du récipient qui le contient. Il est difficilement compressible. Au niveau microscopique, un liquide est constitué de molécules ou d'atomes au contact les uns avec les autres, mais pouvant tout de même se déplacer sur de grandes distances.
- **L'état solide** : Au niveau macroscopique, un solide conserve sa forme. Il est difficilement compressible. Au niveau microscopique, un solide est constitué de molécules, d'atomes ou d'ions au contact les uns avec les autres, et ne pouvant pas ou peu se déplacer. On distingue les solides cristallins, amorphes et semi-cristallins (cf chapitre sur la cristallographie).

Un composé donné peut être dans différents états en fonction des conditions de température et de pression.

- Enfin, une **phase** est une portion du système étudié dans laquelle l'état est le même : on parle ainsi de phase gazeuse (constituée d'un gaz pur ou d'un mélange de gaz), de phase liquide (constituée d'un liquide pur ou d'un mélange de liquides), et de phase solide (constituée d'un solide de composition quelconque).

2 – Différentes transformations de la matière

- Une **transformation** désigne le changement d'un système lorsqu'il passe d'un état initial à un état final. (changement d'état, changement dans la composition du système, ...)

Différentes transformations

On distingue trois types de transformations, décrites par des branches différentes de la physique-chimie :

- **Les transformations nucléaires** : elles impliquent un réarrangement de la composition des noyaux. Les éléments ne sont pas conservés.
Exemple : Réaction de fusion de l'hélium dans les étoiles, $4\text{He} + 4\text{He} = 8\text{Be} + \gamma$ (le γ représente l'émission d'un photon).
- **Les transformations physiques** : il s'agit de changements d'états. Les espèces chimiques restent les mêmes, mais changent simplement d'état.
Exemple : $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(s)}$
- **Les transformations chimiques** : les espèces chimiques changent. Il y a réarrangement des liaisons chimiques entre atomes. En revanche les noyaux ne sont pas modifiés, donc le nombre d'éléments reste conservé.
Exemple : $2\text{AgO}_{(s)} = 2\text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)}$

II – Décrire un système physico-chimique

1 – Système et constituants (rappels du chapitre 2 de la partie III)

Espèce et constituant

- ▶ Une **espèce chimique** est un grand nombre – de l'ordre de la mole – d'entités chimiques identiques.
Une espèce chimique peut exister sous différents états. Par exemple l'espèce chimique H_2O existe sous forme vapeur, liquide, et solide (avec éventuellement différentes variétés allotropiques).
↪ **Exemples** : Na^+ , H_2O , Fe , NaCl sont des espèces chimiques.
- ▶ Un **constituant, ou constituant physico-chimique**, est une espèce chimique dans un état donné.
↪ **Exemple** : $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ est un constituant physico-chimique, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ en est un autre.

2 – Grandeurs physiques permettant la description du système

Un système physico-chimique est décrit par des grandeurs d'état diverses : T , p , V , ρ , la quantité de matière n_i (en moles) de chaque constituant physico-chimique, la quantité de matière totale n_{tot} , etc.

Pour un gaz pur

- ▶ La pression (unité SI : la pascal ; autre unité : le bar, avec $1 \text{ Pa} = 10^5 \text{ bar}$, ou l'atmosphère, $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$).
- ▶ La température (unité SI : le kelvin ; autre unité : le degré Celsius, avec $T(K) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$).
- ▶ Le volume (unité SI : le mètre cube ; autre unité : le litre, avec $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$).
- ▶ La quantité de matière, la masse, etc.

Loi des gaz parfaits

La loi des gaz parfaits est un modèle permettant de décrire un gaz réel, qui est valide sous certaines conditions. Il indique que la pression p , la température T , le volume V et la quantité de matière n d'un gaz sont reliées selon :

$$pV = nRT.$$

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée constante des gaz parfaits.

Attention pour les AN, il faut utiliser les unités du Système international (pascals, kelvins, mètres cubes, moles).

Dans les chapitres de chimie, on considérera toujours que ce modèle est valide.

Pour un mélange de gaz

Considérons un mélange de gaz contenus dans un volume V , à la température T .

On définit, pour chaque constituant gazeux i :

- ▶ La fraction molaire : $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot gaz}}}$ avec $n_{\text{tot gaz}} = \sum_i n_i$ le nombre total de mole de gaz.

↪₁ Que vaut la somme $\sum_i x_i$? $\sum_i x_i = 1$

Pression partielle

- ▶ La pression partielle : $p_i = x_i p_{\text{tot}}$ où p_{tot} est la pression totale.
La pression partielle est la pression qu'exercerait le constituant i sur les parois du récipient s'il était seul dans le volume V .
On a $p_{\text{tot}} = \sum_i p_i$.
Dans l'hypothèse des gaz parfaits, on a

$$p_{\text{tot}} V = n_{\text{tot}} RT,$$

et également pour chaque constituant,

$$p_i V = n_i RT.$$

→₂ Montrer qu'en sommant les relations individuelles $p_i V = n_i RT$, on retrouve bien la loi des gaz parfaits pour le mélange de gaz.

On utilise aussi parfois la concentration molaire : $c_i = \frac{n_i}{V}$.

Pour un liquide ou un solide

Soit un liquide ou un solide de masse m et volume V . On définit :

- ▶ Sa masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$.
- ▶ Sa densité $d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}$, où $\rho_{\text{eau}} = 1,0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ est la densité de l'eau (sous 1 bar à environ 20 °C) qui sert ici de référence.

Dans le cas d'un mélange de liquides ou de solides, on définit :

- ▶ La fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$ avec $n_{\text{tot}} = \sum_i n_i$ le nombre total de mole de l'échantillon.

$$\text{On a } \sum_i x_i = 1.$$

Pour des espèces chimiques en solution

Soit une solution de volume total V et masse totale m . On utilise, pour chaque constituant i en solution :

- ▶ La concentration molaire : $c_i = \frac{n_i}{V}$.
- ▶ Parfois aussi la concentration massique $c_{m,i} = \frac{m_i}{V}$.

III – Étudier la transformation chimique d'un système physico-chimique

1 – Équation de réaction

Une transformation chimique est décrite par une équation de réaction, qui doit être équilibrée (même nombre de chaque élément à gauche et à droite).

Exemple : on considère la combustion du méthane (CH_4), que l'on considère totale (donc produisant uniquement du dioxyde de carbone et de l'eau).

→₃ Écrire l'équation de la réaction associée.

Pour toute équation de réaction, on peut dresser un tableau d'avancement en quantité de matière ou en concentration, et étudier ce que devient l'avancement :

	CH_4	+	O_2	=	CO_2	+	H_2O
état initial	n_0		n_1		0		0
état final							

Il y a deux possibilités pour l'état final d'une réaction :

- ▶ Soit la réaction avance jusqu'à épuisement d'un des réactifs.
Le réactif épuisé est appelé réactif limitant.
L'avancement est alors maximal, on le note ξ_{max} .
On dit que la réaction est **totale**.

- Soit la réaction s'arrête avant d'atteindre l'épuisement d'un réactif.

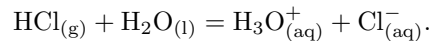
On dit alors qu'un équilibre est atteint.

Plus précisément, l'équilibre chimique est défini comme l'état dans lequel les quantités de matières des constituants n'évoluent plus, tous les réactifs étant encore présents (même en très petite quantité).

L'avancement est alors noté $\xi_{\text{éq}}$.

Exemples :

- On prépare une solution d'acide chlorhydrique en mettant en solution du chlorure d'hydrogène gazeux $\text{HCl}_{(\text{g})}$. La réaction bilan est



On prépare une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en introduisant $1,0 \times 10^{-2}$ mole de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ pour un litre de solution : on dit que la concentration en soluté apporté est égale à $c_0 = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L.

↪₄ On mesure après dissolution un pH de 2. Que dire de l'avancement final ? On complètera le tableau d'avancement ci-dessous.

	$\text{HCl}_{(\text{g})}$	+	H_2O	=	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$	+	$\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$
état initial	c_0		excès		0		0
état final							

$$x_{\text{max}} = c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

$$\text{On mesure } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L.}$$

Or dans l'état final : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f$. Donc $x_f = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L et il ne reste plus de HCl, la réaction est totale.

- Une solution d'acide éthanoïque est préparée en diluant de l'acide éthanoïque liquide pur dans de l'eau. On fait ceci en apportant 10^{-3} mole d'acide CH_3COOH par litre de solution préparée : il s'agit donc d'une solution de concentration en soluté apporté égale à $c_0 = 1,0 \times 10^{-3}$ mol/L.

↪₅ On mesure après dissolution un pH de 3,9. Que dire de l'avancement final ? On complètera le tableau d'avancement ci-dessous.

	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$	=	$\text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
état initial	c_0		excès		0		0
état final							

$$x_{\text{max}} = c_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L.}$$

$$\text{On mesure } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3,9} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol/L.}$$

Or dans l'état final : $[\text{H}_3\text{O}^+]_f = x_f$. Donc $x_f = 1,26 \times 10^{-4}$ mol/L, ce qui est inférieur à l'avancement maximal : il reste du CH_3COOH , la réaction n'est pas totale.

→ Dans le second cas, la réaction n'est pas totale, et l'état final est un état équilibre où les réactifs et les produits coexistent dans des proportions du même ordre de grandeur.

Question : comment déterminer la valeur de l'avancement dans l'état final ξ_f ? En particulier dans le cas d'une réaction non totale ? C'est l'objet des sections 2 et 3 ci-dessous.

Enfin, on distinguera deux sens d'évolution possibles pour une réaction :

- le sens direct si elle a lieu dans le sens de la consommation des réactifs,
- le sens indirect si elle a lieu dans le sens contraire (consommation des produits).

Exemple :

2 – Activité des constituants et quotient de réaction

Les résultats des parties 2, 3 et 4 seront démontrés en PT à l'aide d'outils de la thermodynamique appliqués aux réactions chimiques. Nous nous contentons pour l'instant de les admettre.

Quotient de réaction

Soit une équation de réaction du type $\alpha_1 R_1 + \alpha_2 R_2 + \dots = \beta_1 P_1 + \beta_2 P_2 + \dots$

Le quotient de réaction associé à cette équation est

$$Q_r = \prod_i a_i^{\nu_i} = \frac{(a(P_1))^{\beta_1} \times (a(P_2))^{\beta_2} \times \dots}{(a(R_1))^{\alpha_1} \times (a(R_2))^{\alpha_2} \times \dots}$$

avec $a(X)$ l'activité du constituant X , qui est une grandeur sans dimension. Q_r est donc aussi sans dimension.

Cette activité dépend de la nature et de l'état du constituant considéré :

Constituant physico-chimique	Activité	Remarques
Constituant gazeux pur ou dans un mélange de gaz	$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}$	p_i est la pression partielle du gaz, et $p^\circ = 1$ bar est appelée pression standard. (Cette expression est valide si les gaz sont décrits comme des gaz parfaits.)
Constituant liquide ou solide dans un mélange	$a_i = x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}}$	(Cette expression est valide si le mélange est décrit comme un mélange idéal.)
Constituant liquide ou solide pur	$a_i = 1$	Valide pour un constituant seul dans sa phase, par exemple cas des liquides non miscibles.
Constituant en solution aqueuse Pour le solvant (l'eau) Pour un soluté	$a_i = 1$ $a_i = \frac{c_i}{c^\circ}$	c_i concentration molaire, et $c^\circ = 1$ mol/L est appelée concentration standard. (Valide si suffisamment dilué ($c_i < 0.1$ mol/L).)

Remarque : On peut omettre d'écrire les c° et p° , mais il faut alors obligatoirement utiliser les mol/L et les bars pour les applications numériques, et ne pas oublier que Q_r est sans dimension.

→₆ Exemples dans les **EC1** et **EC2**.

Les concentrations, pressions et fractions molaires évoluent au fur et à mesure que l'avancement ξ augmente. Ainsi le quotient réactionnel dépend de l'avancement :

$$Q_r = Q_r(\xi).$$

3 – Constante d'équilibre et loi d'action des masses

a/ Définition et loi à l'équilibre

Constante thermodynamique d'équilibre $K^\circ(T)$

À chaque équation de réaction est associée une constante thermodynamique d'équilibre K° , qui est la valeur prise par le quotient de réaction Q_r lorsque l'équilibre chimique est atteint :

$$K^\circ = Q_r(\xi_{\text{éq}}).$$

K° ne dépend que de la température : $K^\circ = K^\circ(T)$, et donc ni de la pression, ni du volume, ni des quantités de matière ou concentrations.

Sa valeur peut être déduite de tables de données, et est souvent fournie dans les énoncés.

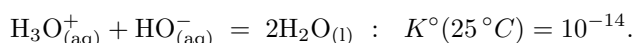
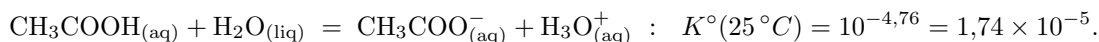
Remarques :

– La loi $K^\circ = Q_r(\xi_{\text{éq}})$ est appelée loi d'action des masses, ou encore loi de Guldberg et Waage.

Il s'agit bien d'une loi et non d'une simple définition, car il n'est pas évident du tout que $Q_r(\xi_{\text{éq}})$ atteigne toujours la même valeur, qui ne dépend que de la température.

- **Attention** : la loi est valable seulement si tous les réactifs et produits sont bien présents à l'équilibre. Dans le cas où l'un des réactifs disparaît complètement (par exemple un solide totalement consommé), alors la loi ne s'applique plus. On parle de **rupture d'équilibre**.
- Si $K^\circ \gg 1$, alors à l'équilibre on a : numérateur de $Q_r \gg$ dénominateur de Q_r , donc les activités des produits sont grandes devant celles des réactifs, donc les concentrations/pressions/fractions molaires des produits sont grandes devant celles des réactifs.
Ainsi une réaction pour laquelle $K^\circ \gg 1$ est favorisée dans le sens direct (celui de la formation des produits).
Réciproquement, une réaction pour laquelle $K^\circ \ll 1$ est favorisée dans le sens indirect (celui de la formation des réactifs).
- Tout ceci n'a rien à voir avec la cinétique de la réaction. K° n'a rien à voir avec la constante de vitesse k . Une réaction pour laquelle $K^\circ \gg 1$ peut très bien être très lente cinétiquement, voire même bloquée cinétiquement.

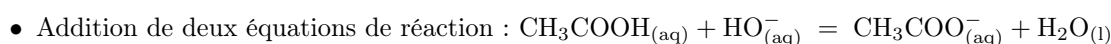
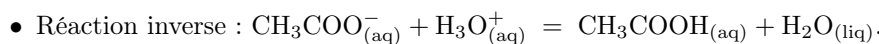
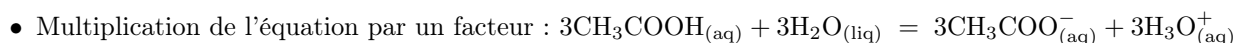
Exemples de valeurs de K° : la constante d'équilibre peut aller de 10^{-50} à 10^{50} ou au-delà.



b/ Règles de calcul de K°

Raisonnons en partant des deux exemples de réactions ci-dessus. On note K_1° la constante d'équilibre de la réaction impliquant l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$, et K_e celle de la seconde réaction.

→ Dans chacun des cas ci-dessous, donner l'expression de la constante d'équilibre de la réaction considérée en fonction de K_1° et éventuellement K_e . On passera par l'expression de Q_r à l'équilibre.



Bilan

Soit K° la constante d'équilibre d'une réaction $aA + bB + \dots = cC + dD + \dots$

- ▶ La constante d'équilibre de la même équation multipliée par n , $naA + nbB + \dots = ncC + ndD + \dots$ est $(K^\circ)^n$.
- ▶ La constante d'équilibre de la réaction dans le sens indirect, $cC + dD + \dots = aA + bB + \dots$ est $\frac{1}{K^\circ}$.
- ▶ La constante d'équilibre d'une réaction obtenue en sommant deux équations de constantes K_1° et K_2° est $K^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ$.

Si on soustrait les équations de réaction, par exemple (1) – (2), alors la constante est $K^\circ = \frac{K_1^\circ}{K_2^\circ}$.

4 – Prévoir le sens d'évolution d'une réaction

On considère une équation de réaction, et des réactifs et des produits introduits en des quantités initiales connues.

Question : dans quel sens (direct ou indirect) la réaction va-t-elle avoir lieu ?

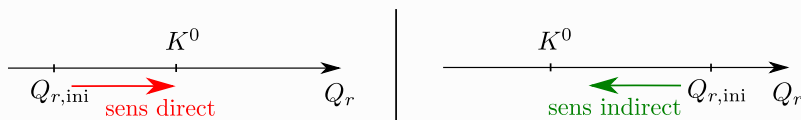
⇒ On sait qu'à l'équilibre, $Q_r(\xi) = K^\circ$. Ainsi Q_r va se rapprocher de K° . La réaction a donc lieu dans le sens qui fait évoluer $Q_r(\xi)$ vers K° .

Prévoir le sens d'évolution d'une réaction

Soit une équation de réaction de constante d'équilibre K° .

On évalue Q_r à l'instant initial, que l'on note $Q_{r,ini}$.

- ▶ Si $Q_{r,ini} < K^\circ$, alors la réaction a lieu dans le sens direct \rightarrow .
- ▶ Si $Q_{r,ini} > K^\circ$, alors la réaction a lieu dans le sens indirect \leftarrow .



Exemple : On considère la réaction $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})} = \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$: $K^\circ(25^\circ\text{C}) = 10^{-4,76} = 1,74 \times 10^{-5}$.

↪₈ On introduit les constituants de sorte à avoir, initialement, $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1,0 \times 10^{-1}$ mol/L, et un pH de 4. Dans quel sens la réaction a-t-elle lieu ?

↪₉ Même question avec un pH initial de 7.

5 – Méthode pour trouver la composition dans l'état final

Résumé et méthode générale

- ▷ **L'avancement maximal** ξ_{max} : c'est l'avancement si la réaction est totale, donc si l'un des réactifs est épuisé. Ce réactif épuisé en premier est appelé le **réactif limitant**.
- ▷ **L'avancement à l'équilibre** $\xi_{\text{éq}}$: c'est l'avancement qui vérifie la relation $Q_r(\xi_{\text{éq}}) = K^\circ(T)$.
- ▷ **L'avancement final** ξ_f : c'est l'avancement réel une fois l'état final atteint, donc une fois que les quantités de matières n'évoluent plus.

Deux possibilités :

- $\xi_f = \xi_{\text{éq}}$ si l'état final est un état d'équilibre chimique (il reste un peu de chaque réactif).
On utilise alors la loi d'action des masses et un tableau d'avancement pour obtenir l'équation $Q_r(\xi_{\text{éq}}) = K^\circ$ et la résoudre pour obtenir $\xi_{\text{éq}}$.
- $\xi_f = \xi_{\text{max}}$ si la réaction est totale et va jusqu'à épuisement du réactif limitant.
 - C'est le cas si un des réactifs disparaît (on parle de rupture d'équilibre).
 - C'est aussi le cas lorsque $K^\circ \gg 1$: on peut alors supposer que $\xi_f \simeq \xi_{\text{max}}$ (on parle de réaction quasi-totale, ou quantitative), et il reste alors une quantité négligeable du réactif limitant, supposée nulle.

Il suffit alors de trouver le réactif limitant, ce qui donne ξ_{max} et donc ξ_f .

a/ Cas d'une réaction avec état final à l'équilibre

Méthode : tableau d'avancement ; exprimer Q_r en fonction des activités, puis en fonction de ξ (ou de x) ; résoudre $Q_r(\xi_{\text{éq}}) = K^\circ$ (ou $Q_r(x_{\text{éq}}) = K^\circ$).

→₁₀ Exemple dans l'**EC3**.

b/ Cas d'une réaction totale ou quasi-totale

Réaction quasi-totale

On parle de réaction quasi-totale lorsque l'avancement final est quasiment égal à l'avancement maximal ($\xi_f \simeq \xi_{\text{max}}$), mais pas exactement car il reste encore un peu du réactif limitant. L'état final est alors un état d'équilibre, car tous les constituants sont encore en présence.

On raisonne toutefois comme si la réaction était totale pour trouver simplement la composition dans l'état final.

→₁₁ Exemple dans l'**EC4**.

Dans l'exercice de cours ci-dessus, on a une réaction quasi-totale car $K^\circ \gg 1$. Nous avons donc, dans la question 1, supposé que $\xi_f = \xi_{\text{max}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui donne la composition dans l'état final.

→₁₂ Il est alors possible d'obtenir la concentration restante pour le limite limitant, en utilisant la loi d'action des masses dans laquelle on approxime les concentrations de tous les constituants sauf pour le réactif limitant.

La LAM donne

$$K^\circ = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)[\text{NH}]_f} \quad (2)$$

d'où

$$[\text{NH}_3]_f = \frac{C_2^2}{(C_1 - C_2)K^\circ} = 8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}, \quad (3)$$

ce qui correspond (à un chiffre significatif) au résultat exact. L'approximation est donc d'excellente qualité.

Réaction totale

Il y a des cas où le réactif limitant disparaît totalement. Ce ne peut être le cas que s'il s'agit d'un solide pur ou d'un liquide pur. Il y a alors rupture d'équilibre, la loi d'action des masses ne s'applique plus (car tous les réactifs ne sont plus présents).

Pour trouver la composition dans l'état final on trouve le réactif limitant, ce qui donnera ξ_{max} .

→₁₃ Exemple dans l'**EC5**